

51

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭59—75965

⑫ Int. Cl.³
 C 09 D 11/00

識別記号
 101

序内整理番号
 6770-4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月28日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ インクジェット印刷用水性インク

⑮ 特願 昭57—18722

⑯ 出願 昭57(1982)10月25日

⑰ 発明者 島田勝
 東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑪ 出願人 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番
 6号

⑫ 代理人 弁理士 小松秀岳

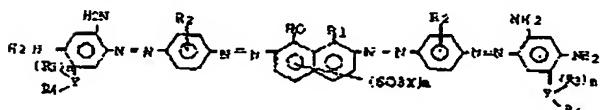
明細書

1. 発明の名前

インクジェット印刷用水性インク

2. 特許請求の範囲

インクジェット印刷用水性インクにおいて、下記一般式で示されるアゾ染料の少なくとも1種を含むことを特徴とするインクジェット印刷用水性インク。



R₁ : 水酸基又はアミノ基。

R₂ : 水素、ハロゲン、或いはC₁～₄のアルキル基、アルコキシ基、又はヒドロキシアルキルエーテル。

R₃ : 水素、アルキル基、C₁～₄のヒドロキシアルキル基またはそのエーテル、或いはC₂～₄のクヒドロキシアルキル基又はそのエーテル。

R₄ : C₁～₄のヒドロキシアルキル基又はそのエーテル、或いはC₂～₄のジヒドロキシアルキル基又はそのエーテル。

X : 水素、N₂、K、Li、又は有機アミン等のカチオン。

Y : 氢素、イオウ、又は酸素。

■ : 0～1の数値、但し、Yが酸素もしくはイオウの時は0；Yが氷素の時は1。

□ : 1又は2。

2. 発明の詳細な説明

本発明は、インクジェット印刷に用いられる水性インクに関するものであり、より詳細には、長時間の耐久性においてもノズル詰り等を起すことなく耐水性、耐光性、鮮明性等の画像品質に課された画素を形成し得るインクジェット印刷用水性インクに関する。

通常、インクジェット印刷用水性インクは、基本的には、染料及び顕色剤といわれる多頭アルコールまたはそのエーテル類と水とより構成されるものであって、該インクを用いて良好な

Best Available Copy

インクジェット印刷を行なうためには下記の如き条件をすべて満足することが要求される。即ち、

- 1) 油脂発生方法、被換算用方向制御方法に応じたインク物性値としてインクの粘度、表面張力、比電導度、密度が選択範囲であること。
 - 2) 長時間保存、長時間使用成りは印刷停止中に低分子物質が沈殿したり化学変化等を起して印刷物が析出したり、ノズル析出近傍に四形物等が付着しないこと。更にはインク開合時に墨色の顔に調整されたインク物性値が変化しないこと。
 - 3) 印刷された面像が充分にコントラストが高く、鮮明であること。
 - 4) 印刷された面像が耐水性、耐光性、耐摩耗に優れていること。
 - 5) 印字後の乾燥性が悪いこと、
- 等が条件として挙げられる。しかしながらこのような条件を全て満足したものはいまだ得られていない。

- 3 -

成する各部材を調査する。又、界面活性剤は、泡を発生することから使わない方が好ましい。また緩衝剤の多量の使用は、印写面像の乾燥性を悪くすることからインク吸収性の高い特異基を使用しなければならない。そこで、以上の如き添加剤使用に起因する欠点を解決するため、耐候性に優れ、且つ耐水性、耐光性、耐摩耗性に優れた面像を形成し得る染料が強く要請されている。

本発明の目的はかかる従来の欠点を解決したインクジェット印刷用液体インクを提供することにあり、より詳細には、従来の染料にアルコール性置換基を導入した下記一般式で示されるアゾ染料の少なくとも一段を染料として用いることにより耐水性、耐光性等の諸特性を何を最も多く染料の溶解性を改良し、前述の要求特性を全て満足した液体インクを提供するものである。

即ち本発明は、インクジェット印刷用液体インクにおいて、下記一般式で示されるアゾ染料

- 5 -

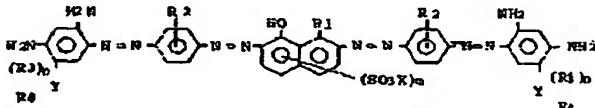
特許昭59-75965 (2)

例えれば従来の墨色水性インクにおいて、染料として耐水性、耐光性の良いC.I.ダイレクトブラック2,4,17,19,22,32,38,51,56,62,71,74,75,77,105,106,112,154等が用いられており、この中でも、特に、C.I.ダイレクトブラック19,38,154が広く实用に供せられている。しかしながらこれら従来の染料は、相溶性が悪いことからその含有濃度を最大して画面密度を充分に上げることができない。また、含有量を少額におさえたとしてもインクの保存中に良いは使用中に染料が凝聚沈殿してノズルの詰まりを起し、噴射安定性、噴射耐候性等を大いに損ねる。

このような欠点を改善するためにインク中に染料溶解剤としてジメチルホルムアミド、ピロリドン、エターノールアミン、界面活性剤を組み合わせて総計約10%を多く添加する方法が実施されている。しかしながらこれらの添加剤を用いることによって以下の結晶問題が発生する。例えばアミン類は、インクジェット印刷装置を構

- 4 -

の少くとも1種を含むことを特徴とするインクジェット印刷用液体インクを要目とするものである。



R₁：水酸基又はアミノ基。

R₂：水素、ハロゲン、或いはC₁～₆のアルキル基、アルコキシ基、又はヒドロキシアルキルエーテル。

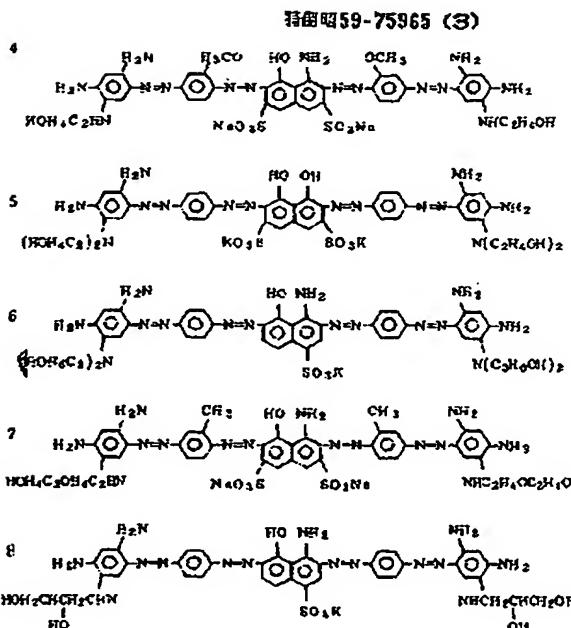
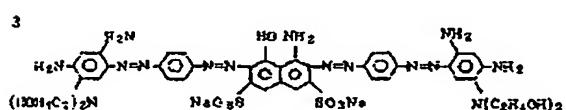
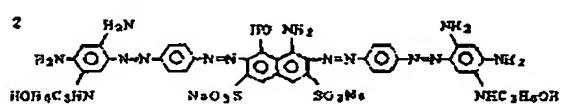
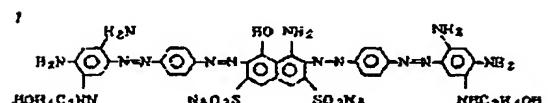
R₃：水素、アルキル基、C₂～₆のヒドロキシアルキル基またはそのエーテル、或いはC₂～₆のラビドロキシアルキル基又はそのエーテル。

R₄：C₂～₆のヒドロキシアルキル基又はそのエーテル、或いはC₂～₆のラビドロキシアルキル基又はそのエーテル。

X：水素、N₃、K、L1、又は有機アミン等のカチオン。

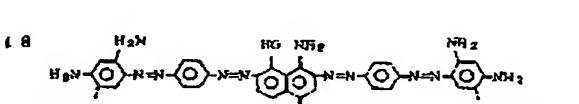
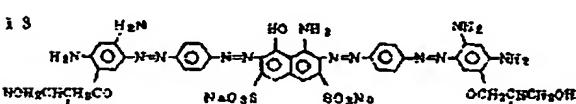
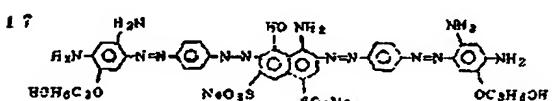
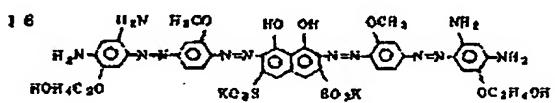
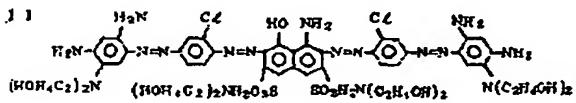
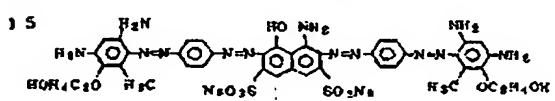
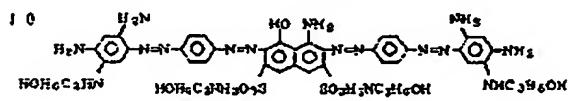
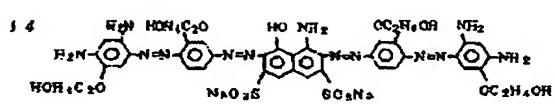
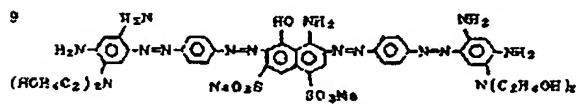
- 6 -

Y : 酸素、イオウ、又は硫酸。
a : 0 ~ 1 の整数、且し、Y が酸素もしくはイ
オウの時 = O : Y が硫酸の時は 1。
b : 1 又は 2。
上記染料の具体例を以下に示す。



- 7 -

- 8 -



- 9 -

- 10 -

本発明の染料は、C. I. ダイレクトブラックと同様にして得られる。即ち、例えば染料1の化合物は、日産にバラニトロアニリンクアゾ化物を最初触体で、次にアルカリ性でタッピングしてクスアゾ体を得る。そしてこのクスアゾ体のニトロ基をNa₂Sで還元してアミノ基とした後 0~10℃で硫酸存在下、硫酸ナトリウムでテトラゾ化し、このテトラゾニウム溶液にカブラーの2,4-クアミノフェノールヒドロキシエチルエーテルを加え、硫酸ソーダ水溶液で pH 値を5~6に保ち、カップリング反応をすることにより得られる。ここで使われるカブラーの2,4-クアミノフェノールヒドロキシエチルエーテルは2,4-クニトロフェノールのカリウム塩とエチレンプロムヒドリンをジメチルホルムアミド中 130℃、5時間反応して2,4-クニトロフェノールヒドロキシエチルエーテルを得、経験透元によりアミノ化して得た。

また他の染料例で見られるトリアミノベンゼンのヒドロキシアルキル化物は2,4-クニトロ

- 1 1 -

ングリコールモノエタルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、チオエタノール等であり、インク 100重量部に対して 5~30重量部用いることができ、2種以上を併用してもかまわない。

又、本発明のインクには防カビ剤としてデヒドロ酢酸ナトリウム、2,2-ジメチル-6-アセトキシオキサン-1,3-安息香酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム等を添加することができる。

以下本発明の実施例並びに比較例を示す。

実施例 1

染料例 1	5.0	wt%
グリセリン	5.0	wt%
エチレングリコール	13.0	wt%

- 1 3 -

特開昭59-75965 (4)

ロルベンゼンモジメチルホルムアミドに溶解して80℃でヒドロキシアルキルアミンを徐々に加えてゆくことで容易に行われる。

本発明のインクにおいて溶媒はインク 100重量部中に通常 0.5~5重量部を有せしめる。

0.5重量部より少ないと着色剤としての効力に欠け、5重量部を越えると初期詰絞した場合、折出が生じ、良好にウェット印印ができない。

更に必要に応じて他の着色染料を併用することができる。併用できる染料としては、例えば C. I. ダイレクトブラック 2,4,17,19,22,32,36,51,56,62,71,74,75,77,105,106,112,154や、C. I. アシッドブラック 1,24,26,48,52,58,60,107,109,119,131,155 等の直接染料や酸性染料である。

本発明に使用する溶剤としては多面アルコール及びそのエーテル類等であるが、例えばエチレンクリコール、エチレングリコール、トリエチレンクリコール、プロピレンクリコール、グリセリン、ポリエチレンクリコール、エチレ

- 1 2 -

ヒドロ酢酸ナトリウム 0.2wt %
イオン交換水 78.8 wt%
よりなる混合物を50℃に加热して溶解溶解した後、孔径 0.22 μm のテフロンフィルターで濾過してインクを作成した。

得られたインクの物理性

pH = 10.0 (25℃)
粘度 = 2.20 c. s. (25℃)
表面張力 = 48.6 dyne/cm (25℃)

であった。

次にこのインクを用いて下記テストを行なったところ、以下の結果結果が得られた。

1) 防染明性および耐候性の検査：

内径 30μm のノズルから粒子化周波数 100 KHz の条件で由田の上質紙上にインクをグリット記録したところ、算明な画面が得られた。記録物の乾燥時間は室温常温で 10 分以内であった。

2) 保存性：

インクをガラス容器に密閉し、-20℃で 1

- 1 4 -

カ月間、4°Cで1カ月間、20°Cで1年間、及び90°Cで1週間、夫々保存したが、析出は認められなかった。またインクの物性や色調についても変化は認められなかった。

3) 喷射安定性:

前記1)のジェット記錄を1000回毎運転して行なったが、ノズルに目詰まりや噴射方向の変化なく、安定した記録が行なえた。

4) 噴射耐溶性:

前記1)に従ってジェット記録を行なった後、常温状態で1カ月間、及び40°C-10%RHで1週間夫々放置し、ついで再び1)のジェット記錄を行なったが、前記3)と同様、安定した記録が行なえた。

以下実施例1と同様の方法により実施例2~9及び比較例1~4の組成を有するインクを作成した。

実施例2

染料例3	3.5 wt%
グリセリン	5.0 wt%

- 15 -

染料例7	3.0 wt%
ポリエチレングリコール 200	15.0 wt%
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	3.0 wt%
9-エトキシ安息香酸	0.2wt %
イオン交換水	78.0 wt%

得られたインクの物性は
 pH = 10.2 (25°C)
 粘度 = 1.98 c. p. (25°C)
 表面張力 = 49.5 dyne/cm (25°C)

でのった。

実施例3

染料例9	3.5 wt%
ポリエチレングリコール 200	15.0 wt%
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	3.0 wt%
9-エトキシ安息香酸	0.2wt %
イオン交換水	78.0 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.2 (25°C)

- 17 -

実施例5-75965 (5)

ジエチレングリコール	13.0 wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2wt %
イオン交換水	78.3 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.2 (25°C)

粘度 = 1.98 c. p. (25°C)

表面張力 = 49.5 dyne/cm (25°C)

であった。

実施例3

染料例4	4.0 wt%
グリセリン	5.0 wt%
エチレングリコール	13.0 wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2wt %
イオン交換水	77.8 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.2 (25°C)

粘度 = 2.05 c. p. (25°C)

表面張力 = 50.3 dyne/cm (25°C)

であった。

実施例4

- 16 -

粘度 = 2.12 c. p. (25°C)

表面張力 = 48.8 dyne/cm (25°C)

であった。

実施例6

染料例10	4.0 wt%
ポリエチレングリコール 200	15.0 wt%
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	3.0 wt%
9-エトキシ安息香酸	0.2wt %
イオン交換水	77.8 wt%

得られたインクの物性は

pH = 9.8 (25°C)

粘度 = 2.25 c. p. (25°C)

表面張力 = 47.5 dyne/cm (25°C)

であった。

実施例7

染料例11	3.5 wt%
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	20.0 wt%
6-アセトキシ-2,4-ジメチル-α-ジオキサン	

- 18 -

範囲昭59-75965 (6)

粘度 = 1.05 c. p. (25°C)

表面張力 = 50.6 dyne/cm (25°C)

であった。

実施例 9

染料例 1.3	4.0 wt%
ポリエチレンクリコール 200	15.0 wt%
チオジエタノール	5.0 wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2 wt%
イオン交換水	75.8 wt%

用られたインクの物性は

pH = 10.0 (25°C)	
粘度 = 2.13 c. p. (25°C)	

であった。

比較例 1

染料 (C. I. ダイレクトブラック 19)	3.0 wt%
グリセリン	3.0 wt%
エチレンクリコール	13.0 wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2wt %
- 20 -	

エチレンクアミン四酢酸ナトリウム	0.1wt %
イオン交換水	78.3 wt%

用られたインクの物性は

pH = 9.5 (25°C)	
粘度 = 2.40 c. p. (25°C)	
表面張力 = 48.0 dyne/cm (25°C)	

であった。

実施例 8

染料例 1.2	4.0 wt%
トリエチレンクリコールモノメチルエーテル	20.0 wt%
6-アセトキシ-2,4-ツメチル-6-ワキサン	0.1wt %
エチレンクアミン四酢酸ナトリウム	0.1wt %
イオン交換水	78.8 wt%

用られたインクの物性は

pH = 10.2 (25°C)	
- 19 -	

イオン交換水	78.8 wt%
用られたインクの物性は	
pH = 10.5 (25°C)	
粘度 = 2.45 c. p. (25°C)	

表面張力 = 48.6 dyne/cm (25°C)	
----------------------------	--

であった。

比較例 2

染料 (C. I. ダイレクトブラック 38)	3.5 wt%
グリセリン	5.0 wt%
エチレンクリコール	13.0 wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2wt %
イオン交換水	78.3 wt%

用られたインクの物性は

pH = 10.5 (25°C)	
粘度 = 2.20 c. p. (25°C)	
表面張力 = 49.5 dyne/cm (25°C)	

であった。

比較例 3

染料 (C. I. ダイレクトブラック 154)	3.5 wt%
- 21 -	

範囲昭59-75965 (6)

粘度 = 1.05 c. p. (25°C)

表面張力 = 50.6 dyne/cm (25°C)

であった。

実施例 9

染料例 1.3	4.0 wt%
ポリエチレンクリコール 200	15.0 wt%
チオジエタノール	5.0 wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2 wt%
イオン交換水	75.8 wt%

用られたインクの物性は

pH = 10.0 (25°C)	
粘度 = 2.13 c. p. (25°C)	

であった。

比較例 1

染料 (C. I. ダイレクトブラック 19)	3.0 wt%
グリセリン	3.0 wt%
エチレンクリコール	13.0 wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2wt %
- 20 -	

イオン交換水	78.8 wt%
用られたインクの物性は	
pH = 10.5 (25°C)	
粘度 = 2.45 c. p. (25°C)	

表面張力 = 48.6 dyne/cm (25°C)	
----------------------------	--

であった。

比較例 2

染料 (C. I. ダイレクトブラック 38)	3.5 wt%
グリセリン	5.0 wt%
エチレンクリコール	13.0 wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2wt %
イオン交換水	78.3 wt%

用られたインクの物性は

pH = 10.5 (25°C)	
粘度 = 2.20 c. p. (25°C)	
表面張力 = 49.5 dyne/cm (25°C)	

であった。

比較例 3

染料 (C. I. ダイレクトブラック 154)	3.5 wt%
- 21 -	

染料 (C. I. ダイレクトブラック 19)	3.0 wt%
グリセリン	3.0 wt%
エチレンクリコール	13.0 wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2wt %
イオン交換水	78.3 wt%

用られたインクの物性は

- 22 -

特許昭59-75965 (7)

pH = 10.0 (25°C)
粘度 = 2.20 c.p. (25°C)
表面張力 = 30.5 dyne/cm (25°C)

であった。

実験例2～6のインクについて実験例1と同じ噴射性能をテストしたところ、実験例1と同じに良好な結果が得られた。これに対して比較例1～4の場合、常温貯蔵では1週間、40°C～50%RHでは3日間の放置でノズルの部分的閉塞が生じインクの噴射方向が著しく不安定となり、ジェット印刷は不可能であった。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 分田士 小松秀昌

- 23 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.